

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-348512

(43)Date of publication of application : 18.12.2001

(51)Int.Cl.

C09D 1/00
B01J 35/02
C09D 5/00
C09D183/02
C09D183/04

(21)Application number : 2000-172900

(71)Applicant : NIPPON SODA CO LTD

(22)Date of filing : 09.06.2000

(72)Inventor : ABE SHINJI

(54) PHOTOCATALYTIC COATING AGENT AND PHOTOCATALYST- SUPPORTING STRUCTURE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a photocatalytic coating agent solving the problems of conventional acidic photocatalytic sol comprising the work safety and coating equipment and giving sufficient adhesive force of a photocatalyst to a carrier, excellent photocatalytic activity and high durability and provide a photocatalyst- supporting structure having a photocatalyst layer formed by applying the photocatalytic coating agent.

SOLUTION: The photocatalytic coating agent contains 0.1-30 wt.% photocatalyst sol as a solid content and at least one kind of material selected from metal oxide sol and metal hydroxide sol in an amount of 0.1-30 wt.% as solid component. The pH of the photocatalyst sol is 4-10. The coating agent may further contain 0.001-5 wt.% silicon compound.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 22.12.2006

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-348512

(P2001-348512A)

(43) 公開日 平成13年12月18日 (2001. 12. 18)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームコード*(参考)
C 0 9 D 1/00		C 0 9 D 1/00	4 G 0 6 9
B 0 1 J 35/02	Z A B	B 0 1 J 35/02	Z A B J 4 J 0 3 8
C 0 9 D 5/00		C 0 9 D 5/00	Z
183/02		183/02	
183/04		183/04	
審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 8 頁)			

(21) 出願番号 特願2000-172900(P2000-172900)

(22) 出願日 平成12年6月9日(2000. 6. 9)

(71) 出願人 000004307

日本曹達株式会社

東京都千代田区大手町2丁目2番1号

(72) 発明者 阿部 真治

千葉県市原市五井南海岸12-54 日本曹達

株式会社機能製品研究所内

(74) 代理人 100096482

弁理士 東海 裕作 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 光触媒コーティング剤及び光触媒担持構造体

(57) 【要約】

【課題】 本発明は、従来用いられてきた酸性光触媒ゾルの問題点であった作業の安全性や塗工機器等の問題を解消し、光触媒の担体への十分な接着力、優れた光触媒活性及び耐久性を与える光触媒コーティング剤、及びこの光触媒コーティング剤を塗布することにより光触媒層が形成された光触媒担持構造体を提供することを目的とする。

【解決手段】 本発明は、光触媒ゾルを固形分として0. 1～30重量%、並びに金属酸化物ゾル及び金属水酸化物ゾルから成る群から選択される少なくとも1種を固形分として0. 1～30重量%含有する光触媒コーティング剤であって、前記光触媒ゾルのpHが4～10であることを特徴とする光触媒コーティング剤であり、更に、シリコン化合物を0. 001～5重量%含有してもよい。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 光触媒ゾルを固形分として 0.1～30 重量%、並びに金属酸化物ゾル及び金属水酸化物ゾルから成る群から選択される少なくとも 1 種を固形分として 0.1～30 重量%含有する光触媒コーティング剤であって、前記光触媒ゾルの pH が 4～10 であることを特徴とする光触媒コーティング剤。

【請求項 2】 更に、シリコン化合物を 0.001～5 重量%含有する請求項 1 に記載の光触媒コーティング剤。

【請求項 3】 前記シリコン化合物が、下記一般式 $\text{SiR}^1 \cdot (\text{OR}^2)_n$

(式中、 R^1 は、(アミノ基、塩素原子、もしくはカルボキシ基で置換されてもよい)炭素数 1～8 のアルキル基を表し、 R^2 は炭素数 1～8 のアルキル基またはアルコキシ基で置換された炭素数 1～8 のアルキル基を表し、 n は 0, 1, 2 又は 3 を表す。)で表されるアルコキシラン類またはそれらの加水分解生成物の 1 種または 2 種以上である請求項 1 又は 2 に記載の光触媒コーティング剤。

【請求項 4】 前記金属酸化物ゾル及び金属水酸化物ゾルから成る群から選択される少なくとも 1 種がシリカゾルである請求項 1～3 のいずれか一項に記載の光触媒コーティング剤。

【請求項 5】 前記金属酸化物ゾル及び金属水酸化物ゾルから成る群から選択される少なくとも 1 種がシリカゾル及びアルミナゾルである請求項 1～3 のいずれか一項に記載の光触媒コーティング剤。

【請求項 6】 担体上に順に積層された接着層及び光触媒層から成り、前記光触媒層が光触媒ゲル並びにその他の金属酸化物ゲル及び金属水酸化物ゲルから成る群から選択される少なくとも 1 種を含んでなる光触媒担持構造体であって、前記光触媒ゲルが pH が 4～10 の光触媒ゾルに由来することを特徴とする光触媒担持構造体。

【請求項 7】 前記金属酸化物ゲル及び金属水酸化物ゲルから成る群から選択される少なくとも 1 種がシリカゲルである請求項 6 に記載の光触媒担持構造体。

【請求項 8】 前記金属酸化物ゲル及び金属水酸化物ゲルから成る群から選択される少なくとも 1 種がシリカゲル及びアルミナゾルである請求項 6 に記載の光触媒担持構造体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】この発明は、防汚、浄水、脱臭、殺菌、排水処理、水分解、藻の育成抑制及び各種化学反応等に用いられる光触媒を含有する光触媒コーティング剤及びこの光触媒を担持した構造体に関し、特に中性酸化チタンゾル等の中性光触媒ゾルを含有する光触媒コーティング剤及びこの光触媒コーティング剤を塗布することにより光触媒層を積層した光触媒担持構造体に関

する。

【0002】

【従来の技術】紫外線のエネルギーによって、水の分解、脱臭、殺菌、水の浄化、排水処理等の各種の化学反応を進行させる種々の光触媒が知られているが、特に n 型半導体の酸化チタンがよく知られている。この酸化チタン等の光触媒は粉末状もしくは溶液に懸濁させた形で使用した方が一般的に触媒活性が高いと言われているが、その取り扱いの容易さから何らかの担体上に担持した形で使用されているのが一般である。光触媒として粉末状酸化チタンを用いる場合には担体への付着力が弱い

10

20

30

40

50

ため、ニトロセルロースの反乾燥膜に酸化チタン粉末を付着させる方法(特開昭 62-66861)や酸化チタン粉末を担体上に一旦固定化した後に金属酸化物のゾルを塗布乾燥して光触媒粉末を担持固定化する方法(特開平 5-309267)等が開示されているが、取り扱いが容易ではなくまた付着性も十分ではない。

【0003】一方、これらの問題を回避するために、酸化チタンの光触媒粉末と金属酸化物のゾルとの混合液を担体に含浸、塗布等の方法により担持させてゲル化して光触媒体を得る方法(特開平 5-309267)や、更に光触媒と担体との接着性を高めるために担体上に接着層を設けた上に酸化チタンゾル及び金属酸化物ゾル若しくは金属水酸化物ゾルを塗布し乾燥させて光触媒担持構造体を得る方法(WO 97/00134)等が開示されている。しかし一般に pH 3 以下の酸性領域で安定した光触媒ゾルを容易に得ることができることから、これらの光触媒ゾル特に酸化チタンゾルは一般に酸性であり、作業時の安全性、塗装機器や金属被塗物の腐食、有機素材被塗物や被塗物面上の塗膜の劣化などの悪影響の問題があった。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、従来用いられてきた酸性光触媒ゾルの問題点であった作業の安全性や塗工機器等の問題を解消し、光触媒の担体への十分な接着力、優れた光触媒活性及び耐久性を与える光触媒コーティング剤、及びこの光触媒コーティング剤を塗布することにより光触媒層が形成された光触媒担持構造体を提供することを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明の主題は、光触媒ゾルを固形分として 0.1～30 重量%、並びに金属酸化物ゾル及び金属水酸化物ゾルから成る群から選択される少なくとも 1 種を固形分として 0.1～30 重量%含有する光触媒コーティング剤であって、前記光触媒ゾルの pH が 4～10 であることを特徴とする光触媒コーティング剤である。この光触媒コーティング剤は更にシリコン化合物を 0.001～5 重量%含有してもよい。前記シリコン化合物は、下記一般式

$\text{SiR}^1 \cdot (\text{OR}^2)_n$

(式中、 R^1 は、(アミノ基、塩素原子、もしくはカルボキシル基で置換されてもよい)炭素数1~8のアルキル基を表し、 R^2 は炭素数1~8のアルキル基またはアルコキシ基で置換された炭素数1~8のアルキル基を表し、 n は0, 1, 2又は3を表す。)で表されるアルコキシシラン類またはそれらの加水分解生成物の1種または2種以上であってもよい。

【0006】本発明の別の主題は、担体上に順に積層された接着層及び光触媒層から成り、前記光触媒層が光触媒ゲル並びにその他の金属酸化物ゲル及び金属水酸化物ゲルから成る群から選択される少なくとも1種を含んでなる光触媒担持構造体であって、前記光触媒ゲルがpHが4~10の光触媒ゾルに由来することを特徴とする光触媒担持構造体である。

【0007】

【発明の実施の形態】本発明の光触媒コーティング剤は、光触媒ゾルを0.1~30重量%並びに金属酸化物ゾル及び金属水酸化物ゾルから成る群から選択される少なくとも1種を0.1~30重量%含有する。この光触媒コーティング剤は更にシリコン化合物を0.001~5重量%含んでもよい。また、この光触媒ゾルは、光触媒のコロイド粒子がいかなる分散媒に分散していてもよく、そのpHは4~10、好ましくは5~9、更に好ましくは6~8である。

【0008】光触媒としては、光触媒層の乾燥温度で乾燥した時に、接着層と固着して光触媒活性を示すものであればいずれも使用可能である。光触媒ゾルは、粒子径が20nm以下、好ましくは10nm以下のものを使用すると、光触媒層の透明性が向上し、直線透過率が高くなるため、透明性を要求されるガラス基板やプラスチック成形体に塗布する場合に特に好ましい。また下地の担体に色や模様を印刷されたものの場合にこうした透明な光触媒層を塗布すると下地の色や柄を損なうことがない。このような光触媒としては、 TiO_2 、 ZnO 、 $SrTiO_3$ 、 CdS 、 GaP 、 InP 、 $GaAs$ 、 $BaTiO_3$ 、 $KNbO_3$ 、 Fe_2O_3 、 Ta_2O_5 、 WO_3 、 SnO_2 、 Bi_2O_3 、 NiO 、 Cu_2O 、 SiC 、 SiO_2 、 MoS_2 、 $InPb$ 、 RuO_2 、 CeO_2 などが挙げられるが、 TiO_2 が好ましく、これらの光触媒に、Pt、Rh、 RuO_2 、Nb、Cu、Sn、Ni、Feなどの金属及びそれらの金属の酸化物を添加したものが使用することができる。また、これらの光触媒に光触媒還元作用を利用してPt、Rh、Nb、Ru、Cu、Sn、Ni、Feなどの金属を添加したものなども全て使用可能である。

【0009】また、好ましい酸化チタンゾルとしては、例えば、負電荷の酸化チタンコロイド粒子成分50~100重量部、グリコール酸等の錯化剤5~50重量部及びアンモニア水等のアルカリ成分1~50重量部から成る酸化チタンゾル(特開平11-278843)、水酸

化チタンゲルに過酸化水素水を作用させ合成した酸化チタンゾル(特開平9-71418)、チタン酸又は酸化チタンのコロイド及びペルオキシドチタン酸を含む水溶液であって、このペルオキシドチタン酸の H_2TiO_3 換算含有量に対するこのコロイドの H_2TiO_3 換算含有量の重量比が20000:1~500でありこの他のイオンを含まない酸化チタンゾル(特開平9-221324)、酸化チタンゾルにポリカルボン酸、アセチルアセトン又はそれらの塩及びポリエチレングリコールから成る群から選択される少なくとも1種を含有させた酸化チタンゾル(特開平7-2522)、チタン化合物水溶液を加熱加水分解し、若しくはチタン化合物水溶液にアルカリを添加し中和して平均粒径が1~30nmの酸化チタンを得て、酸化チタン/鉬酸のモル比が1/0.5~1/2となるように酸化チタンと鉬酸を混合したスラリーを50℃以上でこのスラリーの沸点以下の温度で加熱処理を行い、得られた酸化チタンのスラリーにケイ素及び/又はアルミニウムの化合物を添加し酸化チタンの表面にケイ素及び/又はアルミニウム含水酸化物を析出させて表面処理を行い(このとき酸又はアルカリを添加してこのスラリーのpHを5~9.5に調整してもよい)、この表面処理されたスラリーから不純物を除去して得られる酸化チタンゾル(特開平10-158015)、中性の二酸化チタンゾルを5~40モル%のヒドロキシカルボン酸又はその誘導体及び0.1~20モル%の Zn^{2+} 等の金属イオン、 $NaNO_3$ 等のアニオン、EDTA等の錯化剤及び/又はペルオキシ二硫酸塩等の酸化剤から成る安定剤で安定化した酸化チタンゾル(特開平10-158015)、表面をペルオキシ基で修飾したアナターゼ微粒子を分散させた酸化チタンゾル(特開平10-67516)、ペルオキシチタンアモルファス超微粒子から成る中性酸化チタンゾル(PTAsol、(株)田中転写製)、ペルオキシチタン改質アナターゼから成る中性酸化チタンゾル(TOsol、(株)田中転写製)等が挙げられる。

【0010】本発明で用いるシリコン化合物としては、下記一般式



(式中、 R^1 は、(アミノ基、塩素原子、もしくはカルボキシル基で置換されてもよい)炭素数1~8のアルキル基を表し、 R^2 は炭素数1~8のアルキル基またはアルコキシ基で置換された炭素数1~8のアルキル基を表し、 n は0, 1, 2又は3を表す。)で表されるアルコキシシラン類またはそれらの加水分解生成物の1種または2種以上の混合物が使用可能である。上記一般式において、 R^1 としては、メチル基、エチル基、ビニル基、 γ -グリシドキシプロピル基、 γ -メタクリロキシプロピル基、 γ -(2-アミノエチル)アミノプロピル基、 γ -クロロプロピル基、 γ -メルカプトプロピル基、 γ -アミノプロピル基、 γ -アクリロキシプロピル基など

があり、 $-OR^2$ としては、メトキシ基、エトキシ基、 n -プロポキシ基、 i -プロポキシ基、 n -ブトキシ基、 β -メトキシエトキシ基、 β -エトキシエトキシ基、2-エチルヘキシロキシ基などの $C_1 \sim C_6$ のアルコキシ基のものが望ましい。上記一般式で表されるシリコン化合物の例として、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、及び、それらの加水分解生成物の1種又は2種以上の混合物を好ましく挙げることができる。

【0011】光触媒コーティング剤に上記のシリコン化合物を少量添加することにより、長期間保存しても粘度増加や粒子沈降の少ない安定な光触媒コーティング剤を得ることができる。シリコン化合物の添加量は、固形分として光触媒コーティング剤中に0.001~5重量%加えることが望ましい。0.001重量%未満では光触媒コーティング剤の長期保存時の安定性が低下し、5重量%より多量の添加では光触媒活性の低下が著しい。光触媒コーティング剤中へのシリコン化合物の添加方法としては、光触媒ゾルの液中へ添加する方法や、金属酸化物ゾルおよび/または金属水酸化物ゾルの液中へ添加する方法など種々の方法が可能である。また、部分加水分解されたシリコン化合物が添加されていてもよい。この光触媒コーティング剤中に添加するシリコン化合物は、沸騰水中での光触媒層の付着性を高める効果も有するため、前述のシランカップリング剤等が添加されている場合はシリコン化合物の添加量を減らすことが可能である。

【0012】本発明で用いる金属酸化物ゾル及び金属水酸化物ゾルは、光触媒コーティング剤を塗布した光触媒層を乾燥したときに、光触媒層中で金属酸化物ゲルもしくは水酸化物ゲルとなり、光触媒粉末を固着し、接着層と強固に接着させる効果を有している。金属成分としては、珪素、アルミニウム、チタニウム、ジルコニウム、マグネシウム、ニオブウム、タンタラム、タングステン、錫等の金属の酸化物ゲルもしくは水酸化物ゲルを好ましく例示することができる。

【0013】また、金属成分として、珪素、アルミニウム、チタニウム、ジルコニウム、ニオブウムの中から選ばれた2種以上の金属を含有する酸化物もしくは水酸化物ゲルを使用することにより、沸騰水に浸漬した後の光触媒層の付着性を高めることが可能である。耐沸騰水性に優れた金属成分の組み合わせの例としては、珪素-アルミニウム、珪素-チタニウム、珪素-ジルコニウム、珪素-ニオブウム、アルミニウム-チタニウム、アルミニウム-ジルコニウム、アルミニウム-ニオブウム、アルミニウム-タンタラム、チタニウム-ジルコニウム、チタニウム-ニオブウム、チタニウム-タンタラム、珪素-アルミニウム-ジルコニウム、珪素-アルミニウム-チタニウムなどが好ましく、更に好ましくは、珪素-アルミニウム、珪素-チタニウム、珪素-ジルコニウ

ム、珪素-チタニウム-アルミニウム、珪素-アルミニウム-ジルコニウムなどの酸化物ゲルもしくは水酸化物ゲル等を挙げることができる。これらの中で、シリカゾル又はシリカゾルとアルミナゾルの組み合わせが好ましい。

【0014】光触媒との複合化には、ゲルとなる前のゾルの状態で均一混合するか、もしくは、ゾルを調製する前の原料の段階で混合するのが望ましい。また、光触媒コーティング剤にシリコン変性樹脂あるいはシランカップリング剤を、光触媒層中のシリコン変性樹脂あるいはシランカップリング剤が10~50重量%となるように加えることによっても、光触媒層が高い触媒活性を維持したまま、沸騰水中へ15分間浸漬した後でJIS K 5400に規定された基盤目テープ法による付着性試験で評価点数が6点以上の優れた付着性のものを得ることができる。

【0015】シリコン変性樹脂としては通常市販されているシリコン-アクリル系やシリコン-エポキシ系のものが使用可能であり、溶剤に溶解したものであってもエマルジョンとなって水中に分散しているものでもいずれも使用可能である。また、シランカップリング剤としては、一般式： $RSi(Y)_3$ や $(R)_2Si(Y)_2$ （但し、Rは有機性官能基を、Yは塩素原子またはアルコキシ基を示す。）等で示されるものが使用可能である。前記一般式において、Rとしては、メチル基、エチル基、ビニル基、 γ -グリシドキシプロピル基、 γ -メタクリロキシプロピル基、 γ -(2-アミノエチル)アミノプロピル基、 γ -クロロプロピル基、 γ -メルカプトプロピル基、 γ -アミノプロピル基、 γ -アクリロキシプロピル基などがあり、Yとしては塩素原子以外にメトキシ基、エトキシ基、 β -メトキシエトキシ基、 β -エトキシエトキシ基などの $C_1 \sim C_6$ のアルコキシ基のものがいずれも使用可能である。

【0016】シリコン変性樹脂あるいはシランカップリング剤の添加量は、固形分として光触媒層中に10~50重量%となるように加えることが望ましい。10重量%未満では沸騰水試験後の付着性が低下し、50重量%より多量の添加では光触媒活性の低下が著しい。なお、エマルジョンタイプのシリコン変性樹脂をゾル液中へ添加することは、光触媒活性を殆ど低下させることなく沸騰水中での光触媒層の付着性を著しく高めることができるので特に望ましい。また、架橋剤などの添加物をシリコン変性樹脂あるいはシランカップリング剤に含めることもできる。本発明の光触媒コーティング剤は、光触媒層と担体との間に接着層を設けるため、担体の上に塗布する接着層の塗布液を併用することもできる。

【0017】接着層の塗布液としては、シリコン含有量2~60重量%のシリコン変性樹脂、ポリシロキサンを3~60重量%含有する樹脂やコロイダルシリカを5~40重量%含有する樹脂を樹脂固形分として1~50重

量%含む溶液を使用することができる。シリコン含有量が2重量%未満のアクリル樹脂等のシリコン変性樹脂、ポリシロキサン含有量が3重量%未満の樹脂やコロイダルシリカ含有量が5重量%未満の樹脂では光触媒層との接着が悪くなり、また、接着層が光触媒により劣化し、光触媒層が剥離し易くなる。一方、シリコン含有量60重量%を超えるアクリル樹脂等のシリコン変性樹脂では、接着層と担体との接着が悪く、また、接着層の硬度が小さくなるために耐摩耗性が悪くなる。また、ポリシロキサン含有量が60重量%を超える樹脂やコロイダルシリカ含有量が40重量%を超える樹脂では、接着層が多孔質となったり、下地の担体が光触媒により劣化し、また、担体と接着層との間の接着性が悪くなり、共に光触媒は担体より剥離し易くなる。

【0018】接着層樹脂がアクリル樹脂やエポキシ樹脂等のシリコン変性樹脂の場合のシリコンの樹脂への導入方法は、エステル交換反応、シリコンマクロマーや反応性シリコンモノマーを用いたグラフト反応、ヒドロシリル化反応、ブロック共重合法等種々あるが、本発明ではどのような方法で作られた物でも使用することができる。シリコンが導入される樹脂としては、アクリル樹脂やエポキシ樹脂が成膜性、強靱性、担体との密着性の点で最も優れているが、アルキッド樹脂、ウレタン樹脂、ポリエステル樹脂等のような物でも使用できる。これらの樹脂は、溶剤に溶けたタイプであってもエマルジョンタイプであってもどちらでも使用することができる。また、架橋剤などの添加物が含まれていても何等問題はない。

【0019】接着層樹脂がポリシロキサンを含有し、そのポリシロキサンが炭素数1～5のアルコキシ基を有するシリコンアルコキシドの加水分解物あるいは該加水分解物からの生成物である場合に、接着性及び耐久性がより向上した担持構造体を得ることができる。シリコンアルコキシドのアルコキシ基の炭素数が6以上であると、高価であり、しかも、加水分解速度が非常に遅いので、樹脂中で硬化させるのが困難になり、接着性や耐久性が悪くなる。部分的に塩素を含んだシリコンアルコキシドを加水分解したポリシロキサンを使用することもできるが、塩素を多量に含有したポリシロキサンを使用すると、不純物の塩素イオンにより、担体が腐食したり、接着性を悪くする。

【0020】ポリシロキサンの樹脂への導入方法としては、シリコンアルコキシドモノマーの状態樹脂溶液へ混合し、接着層形成時に空気中の水分で加水分解させる方法、前もって、シリコンアルコキシドを部分加水分解した物を樹脂と混合し、更に、保護膜形成時に空気中の水分で加水分解する方法等種々あるが、樹脂と均一に混合できる方法ならどのような方法でも良い。また、シリコンアルコキシドの加水分解速度を変えるために、酸や塩基触媒を少量添加しても構わない。ポリシロキサンが

導入される樹脂としては、アクリル樹脂、アクリル樹脂シリコン樹脂、エポキシ樹脂シリコン樹脂、シリコン変性樹脂、ウレタン樹脂、エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂、アルキッド樹脂等が使用できるが、アクリル樹脂シリコン樹脂やエポキシ樹脂シリコン樹脂を含むシリコン変性樹脂が耐久性の点で最も優れている。

【0021】接着層が、コロイダルシリカを含有する樹脂の場合、そのコロイダルシリカの粒子径は10nm以下が好ましい。10nm以上になると、接着層中の樹脂は光触媒により劣化し易くなるばかりか、光触媒層と接着層との接着も悪くなる。このコロイダルシリカを樹脂に導入する方法としては、樹脂溶液とコロイダルシリカ溶液を混合後、塗布、乾燥して接着層を形成する方法が最も簡便であるが、コロイダルシリカを分散した状態で、樹脂を重合し、合成したものを塗布、乾燥して使用しても良い。また、コロイダルシリカと樹脂との接着性および分散性を良くするために、シランカップリング剤でコロイダルシリカを処理して用いることもできる。コロイダルシリカが導入される樹脂としては、アクリル樹脂、アクリル樹脂シリコン樹脂、エポキシ樹脂シリコン樹脂、シリコン変性樹脂、ウレタン樹脂、エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂、アルキッド樹脂等を例示することができるが、アクリル樹脂シリコン樹脂やエポキシ樹脂シリコン樹脂を含むシリコン変性樹脂が最も耐久性の点で優れている。コロイダルシリカは、珪酸ナトリウム溶液を陽イオン交換することにより作られるシリカゾルであっても、シリコンアルコキシドを加水分解して作られるシリカゾルであっても、どのような物でも使用することができる。

【0022】また、接着層樹脂に光触媒作用による劣化を抑える目的で、光安定化剤及び／又は紫外線吸収剤等を混合することにより耐久性を向上させることができる。使用できる光安定化剤としては、ヒンダードアミン系が好ましいが、その他の物でも使用可能である。紫外線吸収剤としてはトリアゾール系などが使用できる。添加量は、樹脂に対して0.005重量%以上10重量%以下、好ましくは0.01重量%以上5重量%以下である。なお、接着層の表面をシラン系若しくはチタン系カップリング剤で処理すると光触媒層との接着性が向上することができる。

【0023】接着層の塗布液に使用される樹脂としては、上記樹脂を単独もしくは混合して使用するのがよく、有機溶剤溶液としてもしくは水性エマルジョンとして、樹脂固形分1～50重量%の塗布液を使用するのが望ましい。樹脂固形分濃度が1重量%以下の塗布液では、接着層が薄くなり過ぎて光触媒層の接着が困難になり、樹脂固形分が50重量%以上の塗布液では、接着層が厚くなり過ぎて良好な塗膜にならないだけでなく、粘度が高くなり過ぎてハンドリングが困難になったりする。この溶媒としては、水やトルエン、アルコールなど

の有機溶媒を例示することができ、これらを単独又は2種以上混合して用いることができる。

【0024】また、本発明の光触媒担持構造体は、担体上に順に積層された接着層及び光触媒層から成る2層構造からなる。光触媒層中の光触媒の含有量は、多量なほど触媒活性が高くなるが、接着性の点から好ましくは75重量%以下である。金属酸化物ゲルもしくは金属水酸化物ゲルの光触媒層中での含有量は、25～95重量%が好ましい。25重量%未満では、接着層との接着が不十分となり、95重量%を超えると、光触媒活性が不十分となる。また、金属酸化物ゲルもしくは金属水酸化物ゲルの比表面積が好ましくは150℃で乾燥後50m²/g以上、更に好ましくは100m²/g以上あると、接着性はより強固になり、触媒活性も向上する。これらの酸化物ゲルもしくは水酸化物ゲルの比表面積が50m²/g以上あると、接着性が高く、触媒活性も向上し、沸騰水中に浸漬した後でも優れた接着性を有している。

【0025】本発明の担体としては、様々なガラスやプラスチック成形体、天然繊維や合成繊維等の繊維布類、様々な金属、木材、プラスチックフィルム等を用いることができる。担体の形状としては、フィルム状、板状、管状、繊維状、網状等どのような複雑な形状にでも、この接着層と光触媒層を設けた構造体は得られる。また、大きさは10μm以上であれば強固に担持することができる。担体材質として、担持する時に熱をかけられない有機高分子体や熱や水などで酸化腐食しやすい金属にも、この接着層と光触媒層を設けた構造体は得られ、高触媒活性、高耐久性を示す。担体と接着層との密着性を良くするために、表面を放電処理やプライマー処理等をした担体を用いても良い。

【0026】接着層を担体に担持する方法としては、樹脂溶液を印刷法、シート成形法、スプレー吹き付け法、ディップコーティング法、スピンコーティング法等でコートし、乾燥する方法が使用できる。乾燥する温度は、溶媒や樹脂の種類によっても異なるが、一般的に150℃以下が好ましい。接着層の厚さは、0.1μm以上であれば光触媒層を強固に接着し耐久性の高い光触媒担持構造体とすることが可能である。また、グラビア印刷法などの短時間で接着層を乾燥硬化させることが必要な塗布法の場合は、シリコン系などの硬化剤を接着層固形分に対し、必要な硬化速度に応じて0.1～10重量%添加することも好ましく採用される。

【0027】光触媒層を接着層上へ形成するには、本発明の光触媒コーティング剤を接着層を形成するのと同様のコート法でコートすることができる。金属酸化物ゾルもしくは金属水酸化物ゾルの前駆体溶液の状態で光触媒を分散し、コート時に加水分解や中和分解してゾル化もしくはゲル化させても良い。ゾルを使用する場合には、安定化のために、酸やアルカリの解膠剤等が添加されていても良い。また、ゾル懸濁液中に光触媒に対し、5重

量%以下の界面活性剤やシランカップリング剤などを添加して、接着性や操作性を良くすることもできる。光触媒層形成時の乾燥温度としては、担体材質及び接着層中の樹脂材質によっても異なるが、50℃以上200℃以下が好ましい。

【0028】光触媒層の厚みは、厚い方が活性が高いが、5μm以上になるとほとんど変わらなくなる。5μm以下でも、高い触媒活性を示し、しかも、透光性を示すようになり、光触媒層が目立たなくなり好ましい。しかし、厚さが、0.1μm未満になると透光性は良くなるものの、光触媒が利用している紫外線をも透過してしまうために、高い活性は望めなくなる。光触媒層の厚さを0.1μm以上5μm以下にし、しかも、結晶粒子径が40nm以下の光触媒粒子および比表面積100m²/g以上の金属酸化物ゲルもしくは金属水酸化物ゲルを用いると、光触媒層と接着層の合計の波長550nmの全光線透過率は70%以上になる。波長550nmの全光線透過率が、70%以上になるように担持した構造体は、担体が透明な場合、透過した可視光線を照明として利用でき、また、担体の不透明な場合でも、担体上の柄を損なうことがないので装飾性の上でも有用となる。

【0029】次に、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明の範囲は実施例に限定されるものではない。

【実施例】実施例1

光触媒ゾル（テイカ（株）製、TKS203、pH＝6.3、全固形分濃度20重量%、一次粒子径6nm）、シリカゾル（日産化学（株）製）を固形分重量比が1：1になるように調整し、固形分濃度が2重量%になるようにエタノール/水＝1：1の混合溶媒で希釈して光触媒層形成用塗布液を得た。

【0030】また、二酸化ケイ素換算でシリコン含有量が2重量%のアクリルシリコン樹脂（ガラス転移温度20℃）とテトラメトキシシランの部分加水分解生成物であり重合度が8～6であるオリゴマー（メチルシリケート51、コロコート社製）を混合し、エタノール-酢酸エチル混合溶媒で固形分濃度が15重量%になるように希釈し、接着層形成用塗布液を調製した。次いで、ガラス基盤表面に、バーコーターにより、上記接着層形成用塗布液を塗布し、60℃で1時間乾燥して膜厚3μmの接着層を形成した。更に得られた接着層の上に、上記光触媒形成用塗布液をバーコーターにより塗布し、60℃で1時間乾燥して膜厚1μmの光触媒層を形成した。

【0031】得られた試料片はイオン交換水による煮沸（JIS-K5400に規定する耐沸騰水試験、沸騰水中で10分間煮沸）の前後で、以下の方法に従って評価を行った。

ヘイズ率の測定

接着層及び光触媒層を担持する前の担体をレファレンスとして、担持した試料の波長550nmの全光線透過

率、及びヘイズ率を自記分光光度計（日立製作所（株）製 U-4000 型）で測定した。

セロテープ（登録商標）剥離試験

各試料にセロテープを張り付け複数回指の腹で擦り付けその後、テープを引き剥がした際、フィルム上の膜が剥離しているかを目視により観察した。

評価○： 剥離しない

評価△： テープの潮が膜表面に付着する

評価×： 剥離する

【0032】指磨耗試験

親指の腹で膜表面を 10 往復擦り、その後膜の表面の状態を目視により観察した。

評価○： 剥離、傷なし

評価△： 僅かに傷あり

評価×： 剥離、傷あり

耐沸騰水性

JIS-K5400 に規定の耐沸騰水試験の後、目視で膜の状態を評価した。

煙草ヤニ分解性

約 20 リットルの容器内にサンプルを膜面を上にして平置し、セブンスター（煙草）2 本に火を付けて、その容器内に入れ、蓋をして 3 時間放置し、サンプルに煙草のヤニを吸着させた（この付着後の状態は、容器の蓋を開けたとき煙は出ず、ヤニの臭いが広がらない状態である）。

* このサンプルに、BLB ランプで 1.0 mW/cm^2 の紫外線を照射し、一定時間おきに、色差計で煙草のヤニを吸着させる前後の XYZ 値を白色板を標準として測定して、YI（イエローインデックス）を下式に従って算出する。

$$YI = 100 \times (1.28X - 1.06Z) / Y$$

【0033】実施例 2

光触媒ゾル（TKS203）、シリカゾル（日産化学（株）製）、アルミナゾル（Cataloid As-3）を固形分重量比が 50.0 : 47.5 : 2.5 となるように調整し、固形分濃度が 2 重量% になるようにエタノール/水 = 1/1 の混合溶媒で希釈した光触媒層形成用塗布液を用いる以外、実施例 1 と同様に成膜して試料を作成し、同様に評価を行った。

【0034】実施例 3

光触媒ゾル（TKS203）、シリカゾル（日産化学（株）製）、アルミナゾル（Cataloid As-3）、シリコン化合物（コルコート（株）製、MS-51）を固形分重量比が 50.0 : 47.5 : 2.5 : 1.0 となるように調整し、固形分濃度が 2 重量% になるようにエタノール/水 = 1/1 の混合溶媒で希釈した光触媒層形成用塗布液を用いる以外、実施例 1 と同様に成膜して試料を作成し、同様に評価を行った。評価結果を第 1 表に示す。

【0035】

【表 1】

第 1 表

	初期			イオン交換水煮沸後		
	ヘイズ率	テープ剥離	指摩擦	耐沸騰水性	テープ剥離	指摩擦
実施例 1	7.9	○	○	変化なし	○	○
実施例 2	8.0	○	△	変化なし	○	○
実施例 3	8.0	○	○	変化なし	○	○

第 1 表

【0036】また実施例 1 についての煙草ヤニ分解性の試験結果を第 2 表に示す。

【0037】

【表 2】

第 2 表

経過時間(時間)	YI 値
初期	2.75
吸着時	15.04
0.25	11.14
0.5	9.22
1	7.05
2	5.08
3	3.59
4	2.80

第 2 表

【0038】

【発明の効果】本発明の光触媒コーティング剤は中性光触媒ゾルを用いているため、作業の安全性の点で問題が

なくなり、塗工機器の腐食等の問題が解消され、またこれらの問題を回避するためのコストを大幅に削減することが可能になった。一方、この光触媒コーティング剤を*

* 塗工することにより得られた光触媒担持構造体は、光触媒の担体への十分な接着力を有し、優れた光触媒活性及び耐久性を有する。

フロントページの続き

F ターム(参考) 4G069 AA03 BA01A BA01B BA02A
 BA02B BA04A BA04B BA21A
 BA21B BA38 BA48A BB02A
 BB04A BB09A BB13A BB15A
 BC03A BC12A BC13A BC17A
 BC18A BC21A BC22A BC25A
 BC27A BC31A BC35A BC36A
 BC43A BC50A BC55A BC56A
 BC59A BC60A BC66A BC68A
 BC70A BD05A BD05B BE06A
 BE06B CA01 CA05 CA10
 CA11 CA17 EA07 EB15Y
 EE06
 4J038 AA011 DL031 DL051 DL071
 DL081 DL091 GA01 GA02
 GA07 GA09 GA12 GA13 HA066
 HA211 HA216 HA246 HA356
 HA386 HA436 HA441 HA446
 JC31 JC32 JC34 JC35 JC36
 NA03 NA05 NA12 NA23

【公報種別】特許法第 17 条の 2 の規定による補正の掲載
 【部門区分】第 6 部門第 2 区分
 【発行日】平成 13 年 8 月 31 日 (2001. 8. 31)

【公開番号】特開平 11-344804
 【公開日】平成 11 年 12 月 14 日 (1999. 12. 14)
 【年通号数】公開特許公報 11-3449
 【出願番号】特願平 10-165392
 【国際特許分類第 7 版】

G03F 7/004 521
 B41C 1/10
 C09D 183/08
 G03F 7/00 501
 7/075 511

【F I】

G03F 7/004 521
 B41C 1/10
 C09D 183/08
 G03F 7/00 501
 7/075 511

【手続補正書】

【提出日】平成 12 年 10 月 24 日 (2000. 10. 24)

【手続補正 1】

【補正対象書類名】明細書
 【補正対象項目名】特許請求の範囲
 【補正方法】変更
 【補正内容】
 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 光学的にパターンを形成するパターン形成体において、基材上に光触媒含有層を有し、光触媒含有層は、パターンの露光によって光触媒の作用により濡れ性が変化する物質を含有することを特徴とするパターン形成体。

【請求項 2】 光学的にパターンを形成するパターン形成体において、基材上に光触媒含有層を有し、光触媒含有層上に、パターンの露光によって光触媒の作用により分解除去される層を有することを特徴とするパターン形成体。

【請求項 3】 光学的にパターンを形成するパターン形成体において、基材上に光触媒含有層を有し、光触媒含有層上に、パターンの露光によって光触媒の作用により濡れ性が変化する物質の含有層を有することを特徴とするパターン形成体。

【請求項 4】 光学的にパターンを形成するパターン形成体において、光触媒、パターンの露光によって光触媒の作用により分解される物質、および結着剤からなる組成物層を有することを特徴とするパターン形成体。

【請求項 5】 光触媒を含有する層がシロキサン結合を

有する化合物を含有することを特徴とする請求項 1 ないし 4 のいずれか 1 項に記載のパターン形成体。

【請求項 6】 光触媒を含有する層がシリコーンを含有することを特徴とする請求項 1 ないし 5 のいずれか 1 項に記載のパターン形成体。

【請求項 7】 シリコーンのケイ素原子にフルオロアルキル基が結合していることを特徴とする請求項 6 記載のパターン形成体。

【請求項 8】 シリコーンがオルガノアルコキシシランを含む組成物から得られたものであることを特徴とする請求項 6 ないし 7 のいずれか 1 項に記載のパターン形成体。

【請求項 9】 シリコーンが反応性シリコーン化合物を含む組成物から得られたものであることを特徴とする請求項 6 ないし 7 のいずれか 1 項に記載のパターン形成体。

【請求項 10】 パターン形成体が印刷版原版であることを特徴とする請求項 1 ないし 9 のいずれかに記載のパターン形成体。

【請求項 11】 光学的にパターンを形成する方法において、基材上に光触媒の作用により濡れ性が変化する物質を含有した光触媒含有層を設けたパターン形成体、基材上に形成した光触媒含有層上に光触媒の作用により濡れ性が変化する物質の含有層を形成したパターン形成体、基材上に光触媒含有層を有し光触媒含有層上にパターンの露光によって光触媒の作用により分解除去される層を有するパターン形成体、もしくは基材上に、光触媒、パターンの露光によって光触媒の作用により分解さ

れる物質、および結着剤からなる組成物層を形成したパターン形成体にパターンの露光をし、光触媒の作用によって表面の濡れ性を変化させることを特徴とするパターン形成方法。

【請求項 1 2】 光触媒含有層に対するパターン露光は、光描画照射により行うことを特徴とする請求項 1 1 記載のパターン形成方法。

【請求項 1 3】 光触媒含有層に対するパターン露光は、フォトマスクを介した露光によって行うことを特徴とする請求項 1 1 記載のパターン形成方法。

【請求項 1 4】 光触媒含有層に対するパターン露光は、パターン形成体を加熱しながら行うことを特徴とする請求項 1 1 ないし 1 3 のいずれかに記載のパターン形成方法。

【請求項 1 5】 基材上に請求項 1 ないし 9 のいずれかに記載のパターン形成体を有し、請求項 1 1 ないし 1 4 のいずれかのパターン露光によって得られた該パターン形成体のパターンに対応した部位上に機能性層が配置されたことを特徴とする素子。

【請求項 1 6】 パターン形成体上に請求項 1 1 ないし 1 4 のいずれかのパターン露光によって得られた該パターン形成体のパターンに対応した部位上に形成された機能性層を、他の基材上に転写することによって形成したものであることを特徴とする素子。

【請求項 1 7】 機能性層が少なくとも金属からなる層であることを特徴とする請求項 1 5 記載の素子。

【請求項 1 8】 基材上に請求項 1 ないし 9 のいずれかに記載のパターン形成体を有し、請求項 1 1 ないし 1 4 のいずれかのパターン露光によって得られた該パターン形成体のパターンに対応した部位上に機能性層を形成することを特徴とする素子作製方法。

【請求項 1 9】 パターン形成体上に、請求項 1 1 ないし 1 4 のいずれかのパターン露光によって得られた該パターン形成体のパターンに対応した部位上に機能性層を、他の基材上に転写することによって基材上に機能性層を形成したことを特徴とする素子作製方法。

【請求項 2 0】 パターン形成体の全面に機能性層用組成物を塗布する工程、未露光部の反撥作用によって露光部の濡れ性の变化した部位上のみパターン状に機能性層を形成する工程を有することを特徴とする請求項 1 8 記載の素子作製方法。

【請求項 2 1】 パターン形成体の全面に機能性層用組成物を滴下する工程、未露光部の反撥作用によって露光部の濡れ性の变化した部位上のみパターン状に機能性層を形成する工程を有することを特徴とする請求項 1 8

記載の素子作製方法。

【請求項 2 2】 パターン形成体への機能性層の形成が機能性層用組成物の濡れ性が变化した部位へのノズル吐出によることを特徴とする請求項 1 8 記載の素子作製方法。

【請求項 2 3】 ノズル吐出がインクジェットを利用したことを特徴とする請求項 2 2 記載の素子作製方法。

【請求項 2 4】 パターン形成体の全面に機能性層用組成物を密着する工程、露光部および未露光部の付着力の違いにより露光部の濡れ性が变化した部位上のみパターン状に転写し機能性層を形成する工程を有することを特徴とする請求項 1 8 記載の素子作製方法。

【請求項 2 5】 パターン形成体への機能性層の形成が機能性層用組成物塗布フィルムまたは機能性層用組成物塗布ロールから熱または圧力による転写によることを特徴とする請求項 1 8 記載の素子作製方法。

【請求項 2 6】 パターン形成体の全面に機能性層用組成物を積層する工程、未露光部の機能性層を除去することによってパターン状に機能性層を形成する工程を有することを特徴とする請求項 1 8 記載の素子作製方法。

【請求項 2 7】 パターン形成体への機能性層の形成が機能性層用組成物の塗布によることを特徴とする請求項 2 6 記載の素子作製方法。

【請求項 2 8】 パターン形成体への機能性層の形成が機能性層用組成物の真空を利用した成膜によることを特徴とする請求項 2 6 記載の素子作製方法。

【請求項 2 9】 パターン形成体への機能性層の形成が機能性層用組成物の転写によることを特徴とする請求項 2 6 記載の素子作製方法。

【請求項 3 0】 パターン形成体への機能性層の形成が機能性層用組成物のノズル吐出によることを特徴とする請求項 2 6 記載の素子作製方法。

【請求項 3 1】 ノズルからの吐出がインクジェットを利用したことを特徴とする請求項 3 0 記載の素子作製方法。

【請求項 3 2】 パターン形成体への機能性層の形成が、無電解めっきを利用した成膜によることを特徴とする請求項 1 8 記載の素子作製方法。

【請求項 3 3】 未露光部の機能性層の除去を溶剤によって行うことを特徴とする請求項 2 6 記載の素子作製方法。

【請求項 3 4】 未露光部の機能性層の除去を粘着層を形成した基材を密着して引き剥がすことによって除去することを特徴とする請求項 2 6 記載の素子作製方法。